

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-078824

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl.

A63B 37/00
A63B 37/06
A63B 37/08
A63B 37/12
C08G 18/10
C08G 18/32

(21)Application number : 2000-269302

(71)Applicant : SUMITOMO RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 05.09.2000

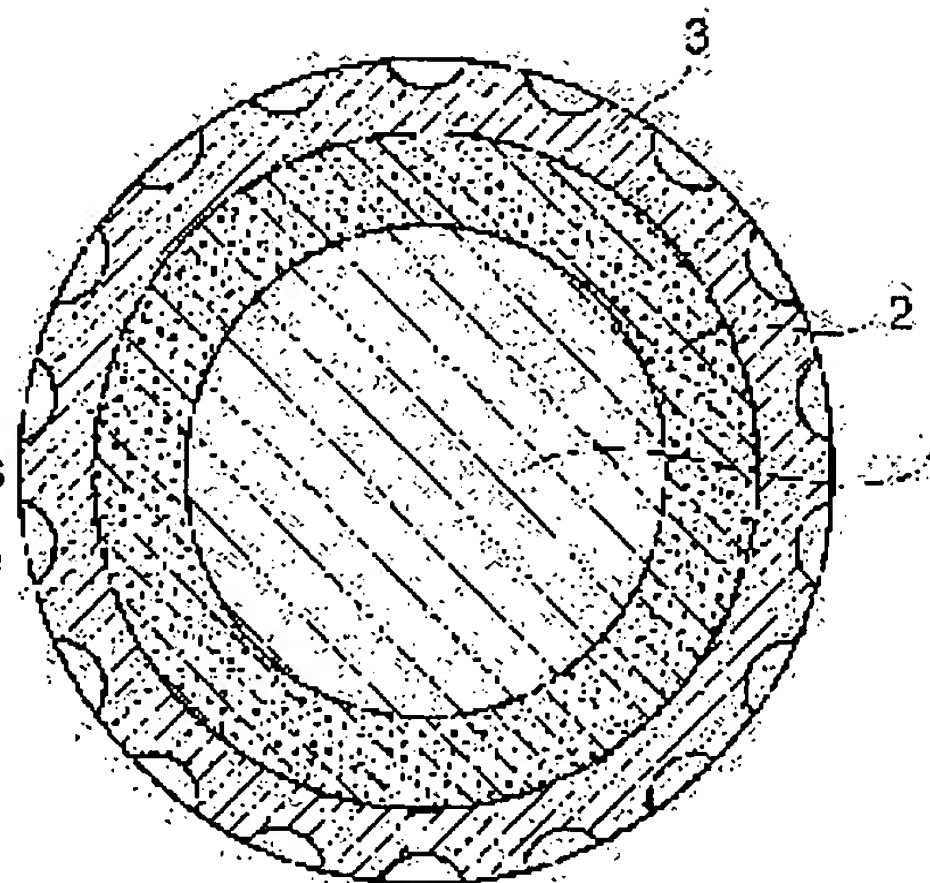
(72)Inventor : IWAMI SATOSHI

(54) YARN WOUND GOLF BALL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a yarn wound golf ball having a polyurethane cover having a satisfactory hitting feeling as a balata cover and a large flying distance and excellent in productivity.

SOLUTION: In this yarn wound golf ball, an isocyanate group terminated urethane prepolymer having a residual polyisocyanate monomer content of 0.1 mass% or less is used. According to this, no precipitate is generated in the mixing and hardening of the polyurethane cover composition, and the hardening reaction can be uniformly performed. Therefore, the resulting polyurethane cover has satisfactory physical properties. Since the hardening reaction can be performed at about 60-100°C to prevent the thermal deterioration of the yarn rubber layer, a yarn wound golf ball excellent in hitting feel, controllability and flying distance can be provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is a spool golf ball which has polyurethane covering, and its flight distance is large while it has a good feeling of a hit ball, its spin is large also to the shot from a rough, or the shot in case of rainy weather still like balata covering, and it relates to the spool golf ball which is easy to stop.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as a spool golf ball, since the spool golf ball which has balata covering as a covering ingredient is excellent in a feeling of a hit ball, and control nature, it is widely used for the upper golfer and the professional golfer. However, the production process of the golf ball covered with balata covering is complicated, and since it is inferior to endurance and cut-proof nature, recently, the various covering ingredients which replace balata covering are proposed.

[0003] For example, the golf ball which has covering formed from ionomer resin is indicated by JP, 1-308577, A. Ionomer resin covering has the description of it being cheap compared with balata covering, and excelling in endurance. However, it is indicated that the golf ball which has ionomer resin covering has a bad feeling of a hit ball.

[0004] The golf ball which consists of 3, 3'-dichloro -4, and 4'-diamino diphenylmethane and a tolylene diisocyanate (TDI) system urethane prepolymer as a curing agent is indicated by the U.S. Pat. No. 4,123,061 number. The golf ball which used polyurethane covering is rich in impact resilience compared with the golf ball which used ionomer resin covering, and the feeling of a hit ball like balata covering is obtained.

[0005] Since it says that the thermal resistance of polyurethane and the physical properties which are acquired are good as a curing agent of polyurethane, aromatic series polyamine compound is used, and said 3, 3'-dichloro -4, 4'-diamino diphenylmethane, and its derivative are used especially suitable for this contractor as a curing agent of polyurethane.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The following troubles are pointed out to the compounding operation and hardening process, although the spool golf ball which has polyurethane covering is formed by making it harden after it makes a spool core cover the constituent containing aromatic series polyamine compound and an isocyanate radical end urethane prepolymer.

[0007] For example, since a hardening reaction takes time amount when the reactivity of the aromatic series polyamine compound to an isocyanate radical end urethane prepolymer is low, productivity falls or the physical properties of polyurethane covering fall [hardening] for imperfection. Moreover, since it becomes difficult to control a hardening reaction when the reactivity over an isocyanate radical is too high, an urethane prepolymer is thickened in the middle of combination, or is gelled.

[0008] Since many of aromatic series polyamine compound has the high cohesive force of a ring, it is a crystal-like in ordinary temperature. In order to harden by blending with an isocyanate radical end urethane prepolymer, it must dissolve above the melting point and must be used as melt.

[0009] To use said 3 especially used suitably as a curing agent of polyurethane, 3'-dichloro -4, 4'-diamino diphenylmethane, and its derivative as a curing agent, since the melting point is about 100 degrees C, it is necessary to warm it at about 120 degrees C, and it needs to carry out combination and a hardening reaction by the shape of melt. Therefore, in an urethane prepolymer combination process, a hardening reaction is promoted, the viscosity of an urethane prepolymer may become remarkably high, or gelation may arise. Furthermore, in order to carry out a hardening reaction at 120 degrees C, a yarn rubber layer heat-deteriorates. Moreover, when combination and curing temperature are made low, a sludge is generated in a compound. If said sludge is generated, since a hardening reaction will become an ununiformity, polyurethane covering is unproducible.

[0010] This invention is a spool golf ball which has polyurethane covering which there are not thickening, gelation, generating of a sludge, etc., and homogeneity is made to harden the constituent containing an isocyanate radical end urethane prepolymer and aromatic series polyamine compound, and is formed, prevents the heat deterioration of the yarn rubber layer of a hardening process, and aims at offering the spool golf ball which is excellent in a feeling of a hit ball, control nature, and flight distance.

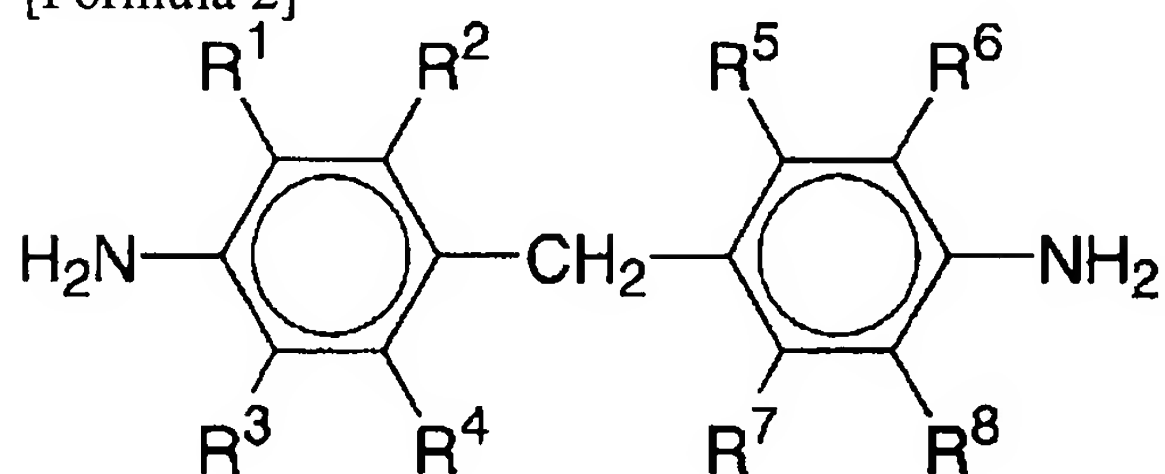
[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete a header and this invention for a sludge not being generated in a compound with aromatic series polyamine compound, even if it is low temperature, when using the isocyanate radical end urethane prepolymer whose content of a residual poly isocyanate monomer is below 0.1 mass %.

[0012] That is, this invention is a spool golf ball which has polyurethane covering with which the content of a residual poly isocyanate monomer stiffens the constituent containing the isocyanate radical end urethane prepolymer which is below 0.1 mass %, and aromatic series polyamine compound, and is formed. As for said aromatic series polyamine compound, it is desirable that they are 4 expressed with the following general formula, 4'-diamino diphenylmethane, and its derivative.

[0013]

[Formula 2]



[0014] (As for R1 to R8, a carbon number expresses either the alkyl group of 1-9, a halogen atom or a hydrogen atom among a formula, respectively.)

[0015] Furthermore, as for said aromatic series polyamine compound, it is desirable that they are 2, 2'-dichloro -3, 3', 5, 5'-tetraethyl -4, and 4'-diamino diphenylmethane. Moreover, as for said isocyanate radical end urethane prepolymer, it is desirable that it is the mixture of a tolylene diisocyanate system urethane prepolymer or a tolylene diisocyanate system urethane prepolymer, and a 4 and 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate system urethane prepolymer.

[0016]

[Embodiment of the Invention] The structure of the spool golf ball of this invention is explained according to drawing 1. This invention is a spool golf ball including a pin center, large 1, the yarn rubber layer 2 which covers said pin center, large, and the polyurethane covering 3 which covers said yarn rubber layer, and said polyurethane covering 3 stiffens the constituent (following "constituent for polyurethane covering") containing the isocyanate radical end urethane prepolymer whose content of a residual poly isocyanate monomer is below 0.1 mass %, and aromatic series polyamine compound, and is formed.

[0017] First, the constituent for polyurethane covering is explained.

[0018] The isocyanate radical end urethane prepolymer used by this invention has an isocyanate radical at least two or more in an urethane prepolymer chain, and especially if the content of the poly isocyanate monomer which remains is as follows [0.1 mass %], it will not be restricted. The location in the urethane prepolymer chain of an isocyanate radical may not be carried out, either, but may be in an urethane prepolymer chain principal chain end, and especially definition may have it in a side-chain end. Said isocyanate radical end urethane prepolymer can be obtained by reacting so that the isocyanate radical of the poly isocyanate compound may become superfluous by the mole ratio to the hydroxyl of polyol. A residual poly isocyanate monomer means the unreacted poly isocyanate compound which remains in an isocyanate radical end urethane prepolymer, when the poly isocyanate compound and polyol are made to react and an isocyanate radical end urethane prepolymer is obtained. Moreover, the content of a residual poly isocyanate monomer is defined by $x(\text{total mass of the mass / isocyanate radical end urethane prepolymer of the poly isocyanate monomer which remains in an isocyanate radical end urethane prepolymer}) \times 100$, and can carry out a quantum with a gas chromatography. When the content of said poly isocyanate monomer exceeded 0.1 mass % and temperature becomes low, it becomes easy to generate a sludge in the constituent for polyurethane covering. Although the device which said sludge generates is not clear, what deposits by the reaction of a residual poly isocyanate monomer and a curing agent is presumed, and since a hardening reaction will become an ununiformity if said sludge is generated, production of polyurethane covering cannot be performed.

[0019] It is not limited especially as said poly isocyanate compound. 2, 4-tolylene diisocyanate, The mixture of 2, 6-tolylene diisocyanate, 2, and 4-tolylene diisocyanate and 2 and 6-tolylene diisocyanate (TDI), 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), 1, 5-naphthylene diisocyanate (NDI), 3, 3'-BITORIREN -4, 4'-diisocyanate (TODI), Aromatic series diisocyanate, such as xylylene diisocyanate (XDI) and PARAFENI range isocyanate (PPDI); 4 and 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (hydrogenation MDI), Cycloaliphatic diisocyanate or aliphatic series diisocyanate, such as hexamethylene di-isocyanate (HDI) and isophorone diisocyanate (IPDI), etc. is mentioned. Said poly isocyanate compound is independent, or can be used as at least two or more sorts of mixture. From the point that the mechanical property of polyurethane covering obtained and the resilience of a golf ball, and weatherability and a water resisting property are good, the poly isocyanate which makes a principal component TDI, Hydrogenation MDI, or them is desirable, and can use suitably the mixture of a tolylene diisocyanate system urethane prepolymer or a tolylene diisocyanate system urethane prepolymer, and a 4 and 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate system urethane prepolymer in this invention. The thing of the isocyanate radical end urethane prepolymer obtained by reacting the poly isocyanate compound and polyol which use as a principal component the poly isocyanate compound which uses TDI or TDI as a principal component with - dicyclohexylmethane diisocyanate system urethane prepolymer, respectively and said tolylene diisocyanate system urethane prepolymer and 4, and 4 '4, 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (hydrogenation MDI), or hydrogenation MDI is said.

[0020] As an example of an isocyanate radical end urethane prepolymer in which the content of said residual poly isocyanate monomer is below 0.1 mass %, horse mackerel PURENLF900A marketed from the uni-royal company, LF950A, etc. are mentioned.

[0021] As said polyol, if it has two or more hydroxyl groups, how of a low molecular weight compound and the amount compound of macromolecules will not be asked. As polyol of low molecular weight, triol, such as diol; glycerols, such as ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, and 1,6-hexanediol, trimethylol propane, and hexane triol, is mentioned, for example. Polycarbonate diol compounded using the lactone system polyester polyol; annular diol obtained by the ring opening polymerization of lactams, such as condensed system polyester polyol; epsilon caprolactam obtained by dehydration condensation with the dibasic acid, such as a polyether polyol; adipic acid, the glycol, or triol which can be obtained by the reaction of an initiator and alkylene oxide with active hydrogen as polyol of the amount of macromolecules; polymer polyols, such as acrylic polyol which comes to introduce a hydroxyl group into an acrylic copolymer suitably, are mentioned.

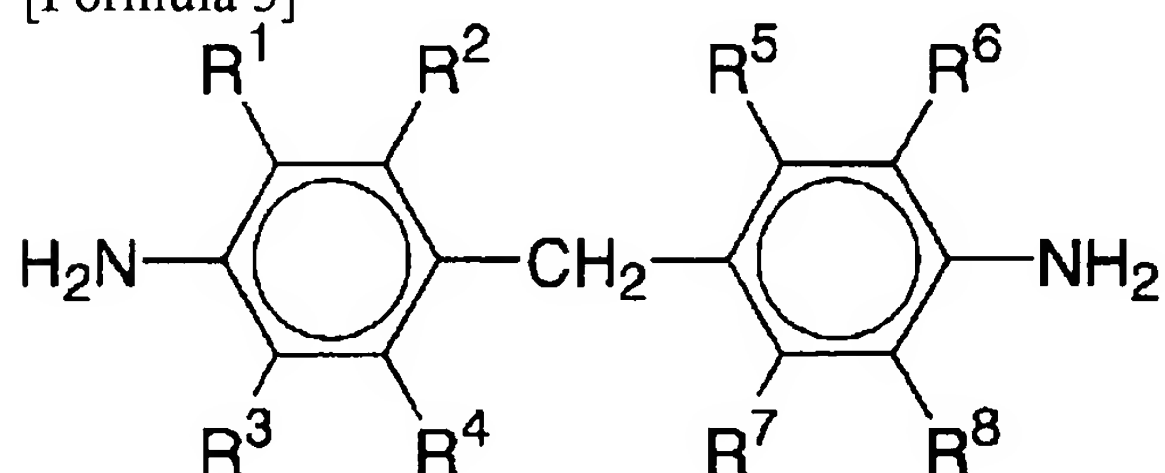
[0022] As said polyether polyol, polyoxy ethylene glycol, a polyoxypropylene glycol (PPG), polyoxy

tetramethylene glycol (PTMG), etc. are mentioned, polyethylene horse mackerel *-TO (PEA), a polybutylene horse mackerel peat (PBA), a polyhexamethylene horse mackerel peat (PHMA), etc. are mentioned as condensed system polyester polyol, and a Polly epsilon-caprolactone (PCL) etc. is mentioned as lactone system polyester polyol. From the point of excelling in the resilience and a water resisting property, polyoxy tetramethylene glycol is used preferably [it is desirable and] to polyether polyol and a pan.

[0023] Moreover, as combination of said poly isocyanate and said polyol, the combination of the poly isocyanate compound and polyoxy tetramethylene glycol which make a principal component TDI, Hydrogenation MDI, or them is desirable. If the aromatic series polyamine compound used by this invention is a compound which at least two or more amino groups have combined with the ring directly or indirectly, it will not be restricted especially. For example, the derivatives, such as phenylenediamine, toluene diamine, 4, and 4'-diamino diphenylmethane and xylylene diamine, are mentioned. Since it says also in it that mechanical physical properties and thermal resistance are good, 4 shown by the following general formula, 4'-diamino diphenylmethane, and its derivative are desirable.

[0024]

[Formula 3]



[0025] (As for R1 to R8, a carbon number expresses either the alkyl group of 1-9, a halogen atom or a hydrogen atom among a formula, respectively.)

[0026] Although said alkyl group will not be especially limited if a carbon number is the alkyl group of 1-9 For example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, n-butyl, n-pentyl radical, The alkyl group; i-propyl group of the shape of a straight chain, such as n-hexyl group, n-heptyl radical, n-octyl radical, and n-nonyl radical, The alkyl group of the shape of branching, such as i-butyl, sec-butyl, t-butyl, and a neopentyl radical; alicyclic alkyl groups, such as a cyclo propyl group and a cyclohexyl radical, etc. are mentioned. As said halogen atom, a fluorine, chlorine, a bromine, iodine, etc. are mentioned and they are chlorine and a bromine preferably. The alkyl group and halogen atom of R1 to R8 may be an alkyl group different, respectively and a halogen atom different, respectively. As a said 4 and 4'-diamino diphenylmethane derivative For example, 3, 3'-dichloro -4, 4'-diamino diphenylmethane, 3, the 3'-dimethyl -5, the 5'-diethyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, 3, 3', 5, 5'-tetramethyl -4 4'-diamino diphenylmethane, 3, 3', 5 and 5'-tetraethyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, 3, 3', 5, and 5' -- the - tetra-isopropyl -4 and 4' - diamino diphenylmethane -- 3, the 3'-dimethyl -5, the 5'-diisopropyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, 3, the 3'-diethyl -5, the 5'-diisopropyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, 3, the 3'-dimethyl -5, 5'-G t-butyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, 3, 3'-dichloro -5, the 5'-diethyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, 2, 2'-dichloro -3, 3', 5, 5'-tetraethyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, 2, 2', 3, and 3' - tetra-chloro -4 and 4' - diamino diphenylmethane etc. mentions -- having -- 2 and 2 - dichloro -3, 3', and '5, 5' - tetraethyl -4 and 4' -- since toxicity is low, - diamino diphenylmethane is especially desirable.

[0027] although especially the loadings of said aromatic series polyamine compound are not limited -- residual poly -- a beefsteak plant -- it is desirable to blend to the isocyanate radical end urethane prepolymer which contains a cyanate monomer below 0.1 mass %, so that it may be set to $\text{NH}_2/\text{NCO}=0.85-1.15$ (mole ratio).

[0028] The usual catalyst used for the reaction of polyurethane can be included in the constituent for polyurethane covering used by this invention. as said catalyst -- monoamine [, such as triethylamine, N, and N-dimethyl cyclohexylamine]; -- N, N, N', and N' - tetramethylethylenediamine -- Polyamine, such

as N, N, N', and N'', N''-pentamethyl diethylenetriamine; 1, 8-diazabicyclo [5, 4, 0]-7-undecene (DBU), Annular diamines, such as triethylenediamine; tin system catalysts, such as a Djibouti rutin JIRAURI rate and Djibouti rutin diacetate, etc. are mentioned, and they are 1, 8-diazabicyclo [5, 4, 0]-7-undecene (DBU), and triethylenediamine preferably.

[0029] Said constituent for polyurethane covering may be contained if needed in the range in which the property of a request according additives, such as coloring agent; dispersants [, such as a bulking agent; titanium dioxide,], such as a barium sulfate, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, a fluorescence ingredient, and a fluorescent brightener, etc. to golf ball covering other than said isocyanate radical end urethane prepolymer and said aromatic series polyamine compound is not spoiled.

[0030] Next, the pin center, large 1 of the spool golf ball of this invention is explained. It may not be limited, but may be monolayer structure, and although multilayer structure is sufficient as especially the structure of the pin center, large of the spool golf ball of this invention, it is desirable from the point of raising the control nature (spin retention) of a spool golf ball. [of especially two-layer structure]

[0031] Drawing 2 is the cross-section schematic diagram showing the desirable mode of the spool golf ball of this invention. As shown in drawing 2 , as for the spool golf ball of this invention, it is desirable to form the yarn rubber layer 2 on the pin center, large 1 which forms outer layer core 1b on inner layer core 1a, and becomes, and to form the polyurethane covering 3 on this yarn rubber layer 2.

[0032] The diameter of said inner layer core 1a is 25mm or more preferably, and is 31mm or less more preferably 32mm or less 33mm or less 24mm or more. Flight distance not only falls, but if the diameter of said inner layer core 1a is smaller than 24mm, the flexible description of a pin center, large will be lost, the amount of spin at the time of a stroke increases, and a feeling of a hit ball worsens. When the diameter was larger than 33mm, and outer layer core 1b becomes thin too much and makes it a ball, hardness is not obtained, and it does not become a proper degree of hardness.

[0033] The degree of hardness of said inner layer core 1a is 45 or less preferably 50 or less JIS-A degree of hardness. If the degree of hardness of inner layer core 1a is larger than 50, a pin center, large will become hard too much, flight distance not only falls, but the amount of spin at the time of a hit ball increases, and a feeling of a hit ball worsens. Moreover, since shaping of outer layer core 1b not only becomes difficult, but it will become easy to transform a pin center, large in case yarn rubber is twisted if inner layer core 1a becomes soft too much, the degree of hardness of inner layer core 1a is 20 or more still more preferably 15 or more more preferably ten or more five or more JIS-A degrees of hardness.

[0034] With [the degree of hardness of inner layer core 1a / in five or more JIS-A degrees of hardness] 50 [or less], the presentation of said inner layer core 1a is not restricted especially, but consists of a vulcanization moldings of the rubber constituent containing oil preferably. For example, a BUDAJI en (rubber BR) natural rubber (NR) ethylene-propylene-diene ternary polymerization object (EPDM), poly norbornene, etc. can use it suitably. After excelling in compatibility with oil, and being able to carry out the high restoration of the oil and oil's having been distributed by homogeneity in rubber, when the structure of cross linkage is formed, as for base material rubber, it is desirable that it is rubber which has moderate impact resilience.

[0035] As oil, petroleum system compounded oil, a plasticizer, a factice (factice), alkylbenzene, liquid rubber, etc. are mentioned, for example. As petroleum system compounded oil, it is used as extender oil of rubber and they are the petroleum of paraffin series (a paraffin chain is included 50% or more), petroleum of naphthene series (naphthene ring carbon is included 30 to 45%), an aromatic series (aromatic) system oil (aromatic series carbon is included 30% or more), etc. As a plasticizer, phosphate systems, such as sebacate systems, such as horse mackerel peat systems, such as phthalate systems, such as dibutyl phthalate (DBP) and dioctyl phthalate (DOP), and dioctyl adipate (DOA), and dioctyl sebacate (DOS), and tricresyl phosphate (TCP), adipic-acid system polyester, etc. are mentioned. As a factice (factice), it is what vulcanized vegetable oil etc. with sulfur or a sulfur chloride, and a candy factice, a brown factice, BURAUN SABU, etc. are mentioned. As alkylbenzene, 1-dodecyl-4-hexyl benzene, 1-dodecyl-3-hexyl benzene, 1 and 2, 3-hemimellitene, etc. are mentioned. Liquid polybutadiene, liquefied polyisoprene, etc. are mentioned as liquid rubber. These oil may be used

independently, or two or more sorts may be mixed and it may be used.

[0036] The combination of oil and base material rubber is determined in consideration of the compatibility over the rubber of oil. as suitable combination -- polybutadiene rubber and natural rubber - - petroleum of naphthene series or an aromatic series system oil -- petroleum of naphthene series, an aromatic series system oil, a plasticizer, alkylbenzene, and the petroleum of paraffin series can be mentioned to poly polynorbornene rubber, and the petroleum of paraffin series can be mentioned for a plasticizer or a factice to polyurethane rubber at EPDM. The loadings of oil have desirable 30 - 500 mass section extent to the base material rubber 100 mass section, and its 50 - 400 mass section is more desirable. If loadings cannot expect the amelioration effectiveness but exceed the 500 mass sections under in 30 mass sections, the case where oil is unmixable in rubber with combination will arise.

[0037] In addition to base material rubber and oil, said rubber constituent for inner layer core 1a can add the processing aid as the bulking agent (for example, barium sulfate) as a specific-gravity-adjustment agent, reinforcing agents (for example, a water silicic acid, carbon black, etc.), and a tackifier, an antioxidant, etc. Furthermore, the below-mentioned styrene system elastomer, an ethylene system elastomer, an urethane system elastomer, etc. may be mixed. Said inner layer core 1a can knead the above-mentioned rubber constituent, and can obtain it by carrying out vulcanization shaping for 10 - 20 minutes at 150 degrees C - 170 degrees C within metal mold.

[0038] The degree of hardness of outer layer core 1b of the spool golf ball of this invention is a degree of hardness in the condition of having covered to inner layer core 1a, and is 55 or less preferably 60 or less Shore D degree of hardness. If said Shore D degree of hardness becomes larger than 60, a pin center, large becomes hard too much, flight distance not only falls, but the amount of spin at the time of a stroke will increase, and a feeling of a hit ball will worsen. In addition, since it will be easy to become low repulsion if it becomes soft too much, outer layer core 1b has 15 or more Shore D degrees of hardness preferably 55 or more JIS-A degrees of hardness and ten or more Shore D degrees of hardness. Moreover, about the relation of the degree of hardness of inner layer core 1a and outer layer core 1b, although outer layer core 1b may become softer than inner layer core 1a as long as it is each above-mentioned degree-of-hardness within the limits, when expressed with a JIS-A degree of hardness, it can be desirable to satisfy the following relational expression, and, thereby, high repulsion and a good feeling of a hit ball can be reconciled.

(Outer layer core degree-of-hardness-inner layer core degree of hardness) ≥ 10 [0039] If the degree of hardness of the concrete ingredient used for said outer layer core 1b is said within the limits, especially definition will not be carried out but the thermoplastic elastomer which discovers rubber elasticity will be mentioned including a soft segment and a hard segment into thermoplastics, such as polyurethane resin, ionomer resin, nylon, and polyethylene, and a molecule. Since the amount of spin at the time of a sentiment becomes high, it is desirable to use thermoplastic elastomer for said outer layer core. At least one sort chosen from the group which consists of a polystyrene system elastomer, a polyolefine system elastomer, a polyurethane system elastomer, and a polyester system elastomer as thermoplastic elastomer, for example can be used. In order to prevent the bleeding of the oil contained in inner layer core 1a, it is desirable to use especially a polyester system elastomer.

[0040] When the example of a polystyrene system elastomer is illustrated by the trade name here, it is ESBS of Daicel Chemical Industries, Ltd. There are A1010 and SEPUTON HG-252 of Kuraray Co., Ltd. Moreover, when the example of a polyolefine system elastomer is illustrated by the trade name, Sumitomo 3682 and TPE 9455 of MIRASUTOMA M4800NW of Mitsui Chemicals Industry and Sumitomo Chemical Co., Ltd. has. When the example of an urethane system elastomer is illustrated by the trade name, there are KURAMIRON 9195 and 9180 of Kuraray Co., Ltd. and ERASU tolan ET 680 of Takeda bar DISHIE Urethane Industry. When the example of a polyester system elastomer is furthermore illustrated by the trade name, there is Hytrel 4047, 4767, and 5557 of Du Pont-Toray, Inc.

[0041] Specific-gravity-adjustment agents other than said thermoplastics and said thermoplastic elastomer, such as a barium sulfate and a tungsten, may be blended with outer layer core 1b used for this invention. The loadings of said thermoplastics and/or said thermoplastic elastomer are more than 90 mass % more preferably more than 80 mass % more than 50 mass % among the gross mass of outer

layer core 1b.

[0042] Said outer layer core 1b can be manufactured using the general approach currently used for formation of covering of a golf ball. The constituent for outer layer cores may be beforehand formed in semi-sphere husks-like half shell, and two packages and the methods of carrying out pressing, or injection molding said constituent for outer layer cores on a direct inner layer core, and wrapping in a inner layer core may be used for a inner layer core using it. Thus, an outer layer core with a thickness of 0.5-9mm is formed on a inner layer core, and a pin center, large 1 is obtained. 25mm or more, the diameter of a pin center, large 1 is 26mm or more preferably, and is 32mm or less preferably 35mm or less. If a diameter is smaller than 25mm, the amount of spin at the time of a stroke will increase, and flight distance will fall, and if a diameter is conversely larger than 35mm, the hardness when a yarn rubber layer becoming thin and making it a ball will not be obtained, and it will not become a proper degree of hardness.

[0043] Subsequently, the yarn rubber for golf balls is twisted around the obtained pin center, large 1, and the spool core which consists of a pin center, large 1 and a yarn rubber layer 2 is formed. What vulcanized the rubber constituent which blended sulfur, the vulcanization assistant, the vulcanization accelerator, the antioxidant, etc. with the ingredient currently used from the former as yarn rubber for spool golf balls, for example, natural rubber, natural rubber, and a synthetic isoprene as yarn rubber twisted on a pin center, large 1, and was obtained can be used. The yarn rubber layer 2 can be formed by the approach of manufacturing the spool core of the conventional spool golf ball. 1.5mm or more, the thickness of the yarn rubber layer 2 is 2.0mm or more preferably, and is 7.0mm or less preferably 7.5mm or less. If thinner than 1.5mm, the resilience of yarn rubber will not be harnessed, but if thicker than 7.5mm, it will become the ballistic trajectory where the amount of spin at the time of a stroke becomes large, and blows up, and flight distance will fall.

[0044] The spool golf ball of this invention is formed by making said spool core cover and harden said constituent for polyurethane covering. Combination of said constituent for polyurethane covering can use the usual combination equipment which can be used for combination of an urethane prepolymer, for example, can use usual 2 liquid mixing regurgitation equipment. From a viewpoint of the safety that an activity at the problem and low temperature of work environment that the steamy toxicity of an isocyanate radical end urethane prepolymer is high is desirable, the temperature of said combination is 80 degrees C or less more preferably, and is 20 degrees C or more 10 degrees C or more 100 degrees C or less preferably. When said combination temperature is less than 10 degrees C, the viscosity of an isocyanate radical end urethane prepolymer becomes high too much, and it becomes difficult to distribute said aromatic series polyamine compound to homogeneity. When said combination temperature is higher than 100 degrees C, it becomes easy to produce thickening and gelation by the hardening reaction in the middle of combination.

[0045] Subsequently, what is necessary is to pour said constituent for polyurethane covering into semi-sphere-like metal mold in the condition of having made said spool core holding, then to reverse this, and just to harden in accordance with said constituent for polyurethane covering poured into the metal mold of the shape of an another semi-sphere. 120 degrees C or less, preferably, a hardening reaction is 100 degrees C or less, and is performed above 50 degrees C. When it hardens at temperature higher than 120 degrees C, in order that a yarn rubber layer may heat-deteriorate, the resilience falls. If the resilience of a yarn rubber layer falls, spin retention will become low even if it is the spool golf ball which has polyurethane covering even if. When it hardens at less than 50 degrees C, hardening takes long duration or hardening will become imperfect. When hardening is imperfect, the physical properties of polyurethane covering fall.

[0046] If the constituent for polyurethane covering containing the isocyanate radical end urethane prepolymer whose content of the residual poly isocyanate monomer used by this invention is below 0.1 mass %, and aromatic series polyamine compound is used, since a sludge is not generated, a hardening reaction can be carried out to homogeneity at low temperature, and at least about 60-80 degrees C of good spool golf balls of the resilience without the heat deterioration of a yarn rubber layer and a feeling of a hit ball will be obtained. Although the time amount of said hardening is suitably set up with curing

temperature, it can be preferably performed in 15 or less minutes 30 or less minutes in a 60 degrees C - 120 degrees C temperature requirement.

[0047] It is in the condition covered to the spool core, and the degree of hardness of said polyurethane covering is 45 or more still more preferably 43 or more more preferably, and is 60 or less still more preferably 63 or less 65 or less 40 or more Shore D degrees of hardness preferably. The Shore D degree of hardness becomes soft too much less than by 40, and if ball initial velocity is low and exceeds 60, the amount of spin at the time of the stroke by an short iron etc. will become small at reverse.

[0048] Furthermore, at the time of polyurethane covering shaping, many dimples are formed on a front face if needed. Moreover, in order to raise a fine sight and commodity value, the golf ball of this invention usually gives paint finishing, a marking stamp, etc., and is thrown into a commercial scene.

[0049] in addition, this invention -- setting -- covering -- much more -- ** -- although it can also carry out, it can also constitute as two or more coverings.

[0050]

[Example] [The assessment approach]

(1) The degree of hardness of the measurement ** inner layer core of a degree of hardness was measured by contacting a hardness meter from the outside of a ball using the spring-loaded type hardness meter A mold set to JIS-K6301.

[0051] ** Using the spring-loaded type hardness meter D mold set to ASTM-D2240, an outer layer core and a covering degree of hardness are in the condition which the inner layer core and the spool core were made to cover, and were measured by contacting a hardness meter, respectively.

[0052] ** Three or more slab degrees of hardness were measured according to ASTM-D2240 in piles, after saving a heat press-forming sheet with a thickness of about 2mm produced from the constituent for covering for two weeks at 23 degrees C.

[0053] ** The compression of a spool GOFURU ball was measured using the ATTI compression tester by the PGA compression ATTI (ATTI) engineering company.

[0054] (2) Wood the crab of No. 1 (W#1) and, and sand wedge crab (SW) were attached in the swing robot by the air-performance TSURU temper company of a golf ball, and the golf ball was hit in a second in 20m /head speed 45m/a second, respectively. In the case of wood, it is only dry conditions, and, in the case of the sand wedge, hit on the wet conditions which wet dry conditions and the ball, and the crab face with water.

[0055] ** The amount of spin was calculated by carrying out strip photograph photography of the golf ball by which the amount stroke of spin was carried out. Spin retention is defined as a value of amount xof spin 100 at the time of the amount of spin / dry cleaning at the time of a sentiment, its amount of spin is so large that the value of spin retention is large also to the shot in case of rainy weather, and it means excelling in control nature.

[0056] ** The flight distance to the measurement point of fall of flight distance was measured.

[0057] ** The initial velocity of the ball at the time of the ball initial velocity aforementioned stroke was measured.

[0058] (3) The real ** test by ten feeling top pros of a hit ball estimated. The criterion was carried out as follows and considered most assessment results as the result of the ball.

Criterion O: An impact is small, and there is also a feeling of repulsion and a feeling of a hit ball is good.

** : An impact is somewhat great or somewhat insufficient of the feeling of repulsion.

x: Or an impact is great, there is no feeling of repulsion and a feeling of a hit ball is bad at heavy sensibility.

[0059] [Manufacture of golf ball]

(1) The rubber constituent for pin center, larges of combination shown in the production table 1 of a pin center, large was kneaded, and inner layer core 1a and a pin center, large 1 were produced by pressing for 160 degree-Cx 15 minutes within metal mold. When a pin center, large was made into two-layer structure, the pin center, large 1 was obtained by injection molding on said inner layer core directly, using Hytrel 4047 (Du Pont-Toray thermoplastic elastomer polyester) as a constituent for outer layer

cores.

[0060]

[A table 1]

内層コア配合

原料	A	B
ノーソレックス *1)	100	—
アルキルベンゼンオイル *2)	200	—
BR11 *3)	—	100
酸化亜鉛	5	5
ステアリン酸	1	2
硫酸バリウム	240	75
硫黄	2.5	10
ノクセラーZTC *4)	3	—
ノクセラーDM *5)	2	—
ノクセラーCZ *6)	—	1.5
ノクセラーTT *7)	—	0.2
JIS-A硬度	30	75

配合比:質量部

[0061] *1) Nippon Zeon Co., Ltd. -- alkylbenzene oil *3JSR, Inc. by poly polynorbornene rubber *2 Nippon Zeon Co., Ltd. of make -- the vulcanization accelerator made from high cis- polybutadiene *4 Ouchi Shinko Chemical Industry of make, and dibenzyl dithiocarbamic acid zinc *5 Ouchi Shinko Chemical Industry -- the vulcanization accelerator of make, the vulcanization accelerator made from dibenzothiazyl disulfide *6 Ouchi Shinko Chemical Industry, and N-cyclohexyl -- the vulcanization accelerator made from -2-benzothiazyl sulfenamide *7 Ouchi Shinko Chemical Industry, and tetramethylthiuramdisulfide [0062] (2) Around the production aforementioned pin center, large of a spool core, base material rubber twisted the blend rubber of natural rubber / low cis- polyisoprene-rubber (shell IR-309 by shell chemistry company) =50 / 50 (mass ratio), and produced the spool core with an outer diameter of about 39.6mm.

[0063] (3) The constituent for polyurethane covering was blended based on the combination conditions shown in the production table 2 of covering. Said constituent was poured into the metal mold of the shape of a semi-sphere which made the spool core hold, subsequently this was reversed, and it hardened by carrying out press forming in accordance with said compound poured into the metal mold of the shape of an another semi-sphere. Hardening conditions were shown in a table 2.

[0064]

[A table 2]

カバー配合

原料			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
アジブレン	アジブレンLF900A *8)		100	-	80	-	-	-	-	-	-
	アジブレンLF930A *9)		-	100	-	-	100	-	-	-	-
	アジブレンLF950A *10)		-	-	20	-	-	-	-	-	-
	アジブレンLF0330 *11)		-	-	-	100	-	-	-	-	-
	アジブレンL200 *12)		-	-	-	-	-	100	100	100	-
硬化剤その他	イハラキュアミンMT *13)		-	-	-	-	15.3	-	22.7	-	-
	ロンザキュアM-CDEA *14)		15.8	21.4	17.8	27.7	-	32.0	-	-	-
	エラスマー1000P *15)		-	-	-	-	-	-	-	94.8	-
	酸化チタン		2	2	2	2	2	2	2	2	2
アイオンマー	ハイミラン1855		-	-	-	-	-	-	-	-	50
	ハイミラン1555		-	-	-	-	-	-	-	-	20
	サーリン6320		-	-	-	-	-	-	-	-	30
遊離イソシアネート量(質量%)			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	2.5	2.5	2.5	-
比較例	プレポリマー温度(°C)		60	80	80	80	60	60	80	80	-
	硬化剤温度(°C)		120	120	120	120	120	120	120	80	-
	硬化温度(°C)		70	70	70	70	70	120	120	100	150
	硬化時間(分)		10	10	10	10	10	-	10	30	5
スラブ硬度(ショアD)			44	49	46	54	47	-	54	40	49

配合比:質量部

[0065] *8) Horse mackerel PURENLF900A : the TDI-PTMG system urethane prepolymer by the uni-royal company, 3.70% of NCO contents, and below residual TDI monomer 0.1 mass %

*9) Horse mackerel PURENLF930A : the TDI-PTMG system urethane prepolymer by the uni-royal company, 5.00% of NCO contents, and below residual TDI monomer 0.1 mass %

*10) Horse mackerel PURENLF950A : the TDI-PTMG system urethane prepolymer by the uni-royal company, 6.04% of NCO contents, and below residual TDI monomer 0.1 mass %

*11) Horse mackerel PUREN LF 0330 : mixture of the TDI-PTMG system urethane prepolymer by the uni-royal company, and a hydrogenation MDI-PTMG system urethane prepolymer. Survival TDI and below amount of hydrogenation MDI (sum total) 0.1 mass %

*12) Horse mackerel PUREN L200 : the TDI-PTMG system urethane prepolymer by the uni-royal company, 7.5% of NCO contents, residual TDI monomer 2.5 mass %.

*13) 3 by IHARAKYU amine MT:Ihara Chemical Industry Co., Ltd., and 3' - dichloro -4 and 4' - the diamino diphenylmethane *14 Lonza cure M-CDEA:uni-royal company make 2 and 2 - dichloro -3, 3', and '5, 5' - tetraethyl -4 and 4' - diamino diphenylmethane and amine ** 297 mgKOH/g*15 -- the polytetramethylene oxide diamino benzoate by the ERASUMA 1000P:Ayr product company, and amine ** 100.5 mgKOH/g [0066] In a table 2, in the example VI of covering combination, since the

temperature of a prepolymer was as low as 60 degrees C and the sludge was generated in the constituent for polyurethane covering, covering was unproducible.

[0067] Ionomer resin covering of the example IX of covering combination was produced by the following approaches. yes -- milan 1855 (Mitsui DEYUPON poly chemical Make Zinc Ion neutralization ethylene-methacrylic-acid-butyl acrylate system ionomer resin) -- yes, milan 1555 (Mitsui DEYUPON poly chemical Zinc Ion neutralization ethylene-methacrylic-acid ionomer resin) and Surlyn 6320 (Du Pont magnesium ion neutralization ethylene-methacrylic-acid-butyl acrylate system ionomer resin) were mixed with the 2 shaft kneading extruder, and the compound for covering of a pellet type was obtained.

Extrusion conditions are diameter:of screw45mm screw revolution:200rpm screw L/D ratio:35, and the compound was heated by 200 degrees C - 260 degrees C in the location of the die of an extruder. Semi-sphere husks-like half shell was fabricated using the obtained constituent for covering, and press compression molding of the two spool cores was carried out at a package and 150 degrees C using this.

[0068] (4) After de-burring by picking out the ball with which production shaping of the ball was carried out from metal mold, white paint and clear paint were given to the front face, and the spool golf ball with a diameter [of 42.8mm] and a mass of 45.4g was obtained.

[0069] Based on said measurement / assessment approach, the result of having measured the degree of hardness of a inner layer core and an outer layer core, a diameter and a covering degree of hardness, and the acquired physical properties of a spool golf ball is shown in a table 3.

[0070]

[A table 3]

ゴルフボール物性

		実施例						比較例			
ゴルフボールの構造		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
	センター構造	2層	2層	2層	単層	2層	2層	単層	単層	単層	単層
	内層コア配合	A	A	A	B	A	A	A	B	B	B
	直径(mm)	29.5	27.5	27.5	-	27.5	27.5	27.5	-	-	-
	硬度(JIS-A)	30	30	30	75	30	30	30	75	75	75
	外層コア配合	ハイトレル	ハイトレル	ハイトレル	-	ハイトレル	ハイトレル	ハイトレル	-	-	-
	硬度(ショアD)	40	40	40	-	40	40	40	-	-	-
	センター直径(mm)	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5
	カバー配合	I	II	III	III	IV	V	VII	VII	VII	IX
ゴルフボールの物性	カバー硬度(ショアD)	53	58	55	55	63	56	63	63	48	53
	PGAコンプレッション	81	88	84	85	90	85	82	84	77	78
	ウッド										
	ボール初速(m/s)	64.6	65.1	64.9	64.7	65.4	65.0	63.7	63.5	62.9	63.1
	スピン量(rpm)	2850	2750	2800	2830	2690	2760	2700	2680	3100	3000
	キャリー(ヤード)	222.8	223.5	223.4	222.9	224.0	223.6	221.9	221.7	219.3	220.1
	サンドウエッジ										
	ドライ条件										
	スピン量(rpm)	6950	6880	6900	6920	6850	6890	6800	6900	7300	7200
	ウェット条件										
	スピン量(rpm)	3700	3550	3680	3610	3500	3560	3000	2900	3100	2700
	スピン保持率(%)	53.2	51.6	53.3	52.2	51.1	51.7	44.1	42.0	42.5	37.5
打球感		○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

[0071] The spool golf ball of this invention has a good feeling of a hit ball, and its flight distance is also large so that clearly from a table 3. Moreover, spin retention is 50% or more, and all are known by excelling in control nature.

[0072] Since the examples 1 and 2 of a comparison hardened the constituent for polyurethane covering at 120 degrees C in order to prevent generating of the sludge at the time of hardening, the yarn rubber layer heat-deteriorated. Consequently, it is thought that the resilience fell and a feeling of a hit ball and spin retention fell.

[0073] The example 3 of a comparison is an example of polyurethane covering which used non-aromatic polyamine compound. Although generating of the sludge at the time of hardening can be prevented and a hardening reaction can also be performed at about 100 degrees C, the setting time takes 30 minutes, and since productivity is low, it is not desirable. Since ionomer resin covering is being used for the example 4 of a comparison, its feeling of a hit ball is bad. Moreover, since the skid and the amount of spin at the time of a sentiment to like fell, as for ionomer resin covering, spin retention became low.

[0074]

[Effect of the Invention] If the isocyanate radical end urethane prepolymer whose content of the residual poly isocyanate monomer used by this invention is below 0.1 mass % is used, also at the time of combination of the constituent for polyurethane covering, and hardening, a sludge is not generated but can carry out a hardening reaction to homogeneity. Therefore, the physical properties of polyurethane covering are good. Moreover, since a hardening reaction can be performed at the temperature of 60 degrees C - about 100 degrees C and the heat deterioration of a yarn rubber layer can be prevented, the spool golf ball which is excellent in a feeling of a hit ball, control nature, and flight distance is obtained. Moreover, since polyurethane covering of the spool golf ball of this invention has the structure of cross linkage, it is excellent in cut-proof nature, endurance, etc.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-78824
(P2002-78824A)

(43)公開日 平成14年3月19日(2002.3.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
A 6 3 B 37/00		A 6 3 B 37/00	L 4 J 0 3 4
37/06		37/06	
37/08		37/08	
37/12		37/12	
C 0 8 G 18/10		C 0 8 G 18/10	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-269302(P2000-269302)
(22)出願日 平成12年9月5日(2000.9.5)

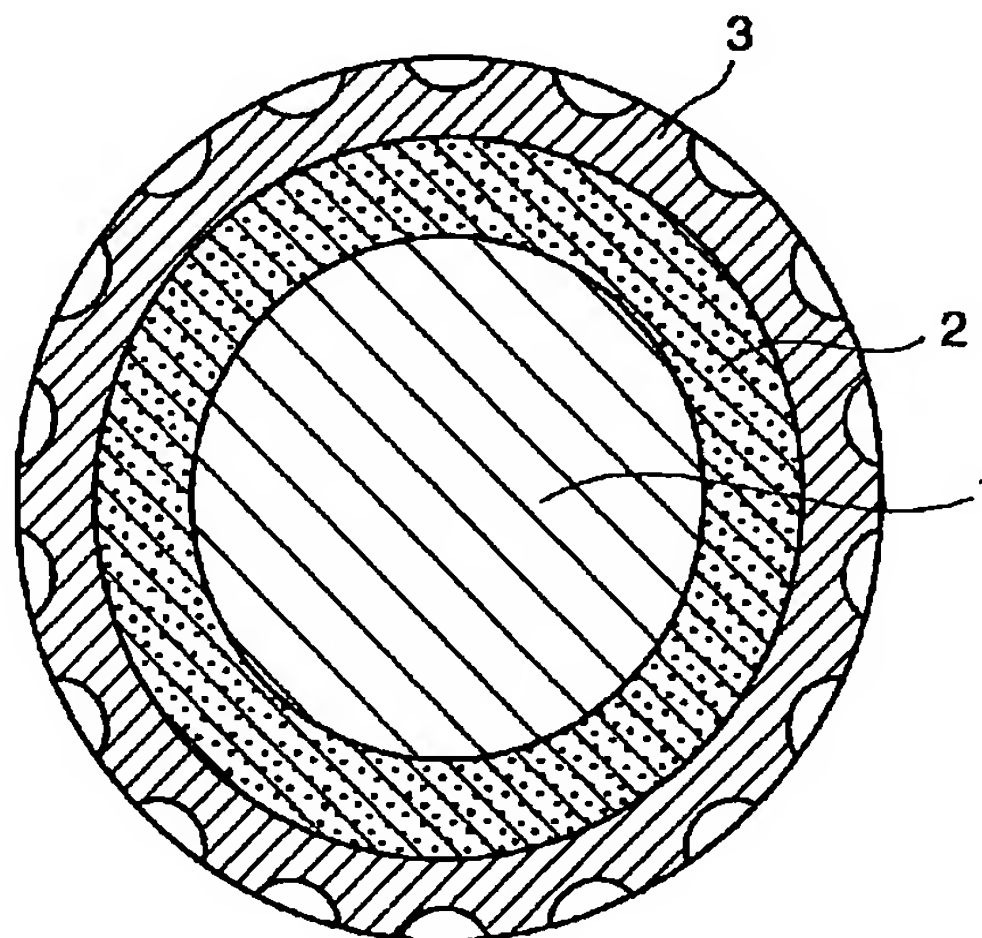
(71)出願人 000183233
住友ゴム工業株式会社
兵庫県神戸市中央区臨浜町3丁目6番9号
(72)発明者 岩見 聡
兵庫県神戸市中央区臨浜町3丁目6番9号
住友ゴム工業株式会社内
(74)代理人 100067828
弁理士 小谷 悦司 (外2名)
Fターム(参考) 4J034 CA15 CB03 CB07 CC12 CC22
CC26 CC45 CC52 CC61 CC67
CD13 HA02 HA07 HA14 HC12
HC17 HC22 HC46 HC52 HC61
HC71 HC73 JA01 JA42 MA22
QB19 RA03

(54)【発明の名称】 糸巻きゴルフボール

(57)【要約】

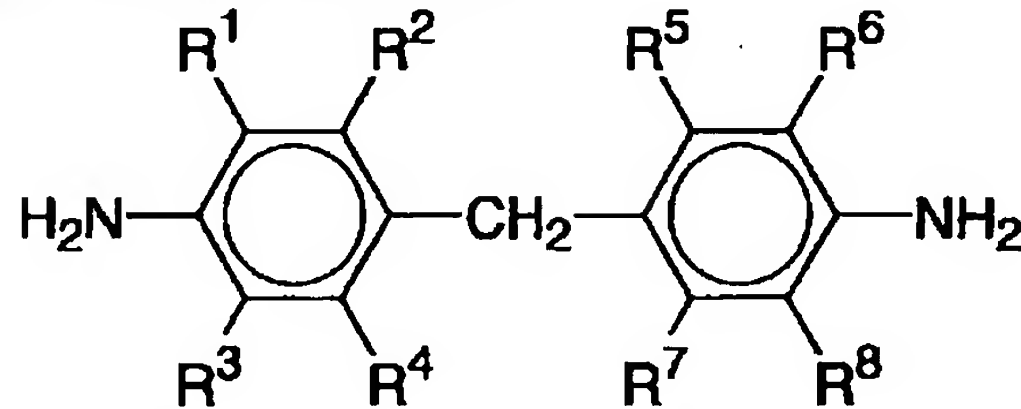
【課題】 本発明は、ポリウレタンカバーを有する糸巻きゴルフボールであって、バラタカバーのように良好な打球感を有するとともに飛距離が大きく、生産性に優れた糸巻きゴルフボールを提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明で使用される残存ポリイソシアネート単量体の含有量が0.1質量%以下であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを用いれば、ポリウレタンカバー用組成物の配合及び硬化時に析出物が発生せず、均一に硬化反応をすることができる。そのため、ポリウレタンカバーの物性は、良好である。また60℃～100℃程度の温度で硬化反応ができ、糸ゴム層の熱劣化を防止することができるので、打球感、コントロール性、飛距離に優れた糸巻きゴルフボールが得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 センターと、前記センターを被覆する糸ゴム層と、前記糸ゴム層を被覆するポリウレタンカバーを含み、前記ポリウレタンカバーは、残存ポリイソシアネート単量体の含有量が0.1質量%以下であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと芳香族ポリアミン化合物とを含む組成物を硬化させて形成されている糸*



(式中、R¹からR⁸は、それぞれ炭素数が1～9のアルキル基、ハロゲン原子又は水素原子のいずれかを表わす。)

【請求項3】 前記芳香族ポリアミン化合物は、2, 2'-ジクロロ-3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンである請求項1に記載の糸巻きゴルフボール。

【請求項4】 前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーは、トリレンジイソシアネート系ウレタンプレポリマー又はトリレンジイソシアネート系ウレタンプレポリマーと4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート系ウレタンプレポリマーとの混合物である請求項1～3のいずれかに記載の糸巻きゴルフボール。

【請求項5】 前記ポリウレタンカバーは、ショアD硬度が40以上で65以下であり、前記センターは、直径25～35mmで、内層コアと該内層コアを被覆する外層コアとの2層で構成され、前記内層コアは、直径24～33mmでJIS-A硬度が5以上で50以下であり、前記外層コアは、ショアD硬度が10以上で60以下である請求項1～4のいずれかに記載の糸巻きゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリウレタンカバーを有する糸巻きゴルフボールであって、良好な打球感を有するとともに飛距離が大きく、さらにバラタカバーのようにラフからのショットや雨天時のショットにもスピニングが大きく、止まりやすい糸巻きゴルフボールに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、糸巻きゴルフボールとしては、カバー材料としてバラタカバーを有する糸巻きゴルフボールが、打球感、コントロール性に優れていることから、上級ゴルファー及びプロゴルファーに広く使用されている。しかし、バラタカバーで被覆したゴルフボールの製造工程は複雑であり、耐久性及び耐カット性に劣るた

* 巻きゴルフボール。

【請求項2】 前記芳香族ポリアミン化合物は、下記一般式で表わされる4, 4'-ジアミノジフェニルメタン及びその誘導体である請求項1に記載の糸巻きゴルフボール。

【化1】

※め、最近ではバラタカバーに代わる種々のカバー材料が提案されている。

【0003】例えば、特開平1-308577号公報には、アイオノマー樹脂から形成されるカバーを有するゴルフボールが開示されている。アイオノマー樹脂カバーは、バラタカバーに比べて安価であり、また耐久性に優れているという特徴がある。しかし、アイオノマー樹脂カバーを有するゴルフボールは、打球感が悪いと指摘されている。

【0004】米国特許4,123,061号には、硬化剤として3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンとトリレンジイソシアネート(TDI)系ウレタンプレポリマーからなるゴルフボールが開示されている。ポリウレタンカバーを使用したゴルフボールは、アイオノマー樹脂カバーを使用したゴルフボールに比べて反発弾性に富み、バラタカバーの様な打球感が得られる。

【0005】ポリウレタンの硬化剤としては、得られるポリウレタンの耐熱性や物性が良好であるという理由から芳香族ポリアミン化合物が使用されており、特に、前記3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン及びその誘導体が、ポリウレタンの硬化剤として当業者に好適に使用されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ポリウレタンカバーを有する糸巻きゴルフボールは、芳香族ポリアミン化合物とイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーとを含む組成物を糸巻きコアに被覆させた後、硬化させることにより形成されるが、その配合工程や硬化工程には次の様な問題点が指摘されている。

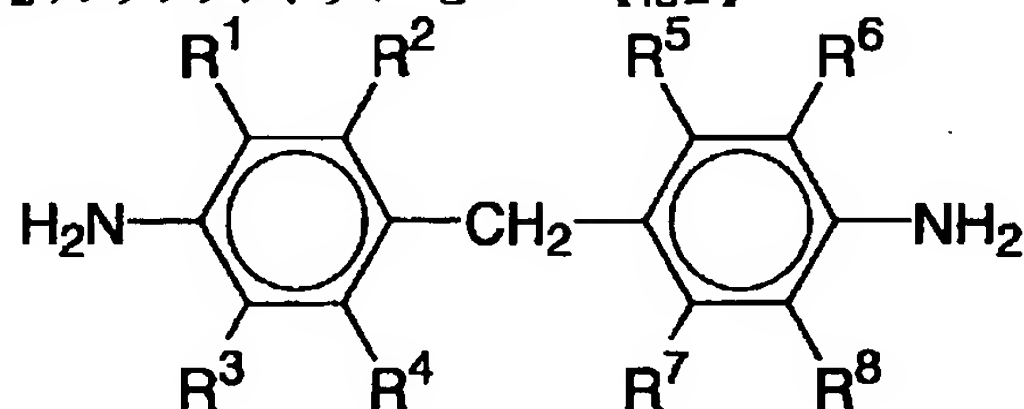
【0007】例えば、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーに対する芳香族ポリアミン化合物の反応性が低い場合には、硬化反応に時間がかかるため、生産性が低下したり、硬化が不十分のためにポリウレタンカバーの物性が低下したりする。また、イソシアネート基に対する反応性が高すぎる場合には、硬化反応を制御するこ

とが困難になるために、ウレタンプレポリマーは、配合途中に増粘したり、ゲル化したりする。

【0008】芳香族ポリアミン化合物の多くは、芳香環の凝集力が高いために、常温で結晶状である。イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと配合し、硬化をするためには、その融点以上で融解し、融液として使用しなければならない。

【0009】特に、ポリウレタンの硬化剤として好適に使用される前記3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン及びその誘導体を硬化剤として使用する場合には、その融点は約100℃であるために120℃程度に加熱し融液状で配合及び硬化反応をする必要がある。そのため、ウレタンプレポリマー配合過程では、硬化反応が促進され、ウレタンプレポリマーの粘度が著しく高くなったり、ゲル化が生じる場合がある。さらに、120℃で硬化反応をするために、糸ゴム層が熱劣化する。また、配合及び硬化温度を低くした場合には、配合物中に析出物が発生する。前記析出物が発生すると、硬化反応が不均一になるために、ポリウレタンカバーを作製することができない。

【0010】本発明は、増粘、ゲル化、析出物の発生等もなく、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと*



【0014】(式中、R¹からR⁸は、それぞれ炭素数が1～9のアルキル基、ハロゲン原子又は水素原子のいずれかを表わす。)

【0015】さらに、前記芳香族ポリアミン化合物は、2, 2'-ジクロロ-3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンであることが望ましい。また、前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーは、トリレンジイソシアネート系ウレタンプレポリマー又はトリレンジイソシアネート系ウレタンプレポリマーと4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート系ウレタンプレポリマーとの混合物であることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の糸巻きゴルフボールの構造を図1に従って説明する。本発明は、センター1と、前記センターを被覆する糸ゴム層2と、前記糸ゴム層を被覆するポリウレタンカバー3とを含む糸巻きゴルフボールであって、前記ポリウレタンカバー3は、残存ポリイソシアネート単量体の含有量が0.1質量%以下であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと芳香族

*芳香族ポリアミン化合物とを含む組成物を均一に硬化させて形成されているポリウレタンカバーを有する糸巻きゴルフボールであって、硬化過程の糸ゴム層の熱劣化を防止し、打球感、コントロール性、飛距離に優れた糸巻きゴルフボールを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、残存ポリイソシアネート単量体の含有量が0.1質量%以下であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを用いれば、芳香族ポリアミン化合物との配合物中に、低温であっても析出物が発生しないことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち本発明は、残存ポリイソシアネート単量体の含有量が0.1質量%以下であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと芳香族ポリアミン化合物とを含む組成物を硬化させて形成されているポリウレタンカバーを有する糸巻きゴルフボールである。前記芳香族ポリアミン化合物は、下記一般式で表わされる4, 4'-ジアミノジフェニルメタン及びその誘導体であることが好ましい。

【0013】

【化2】

30※カバー用組成物)を硬化させて形成されている。

【0017】まず、ポリウレタンカバー用組成物について説明する。

【0018】本発明で使用するイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーは、イソシアネート基をウレタンプレポリマー分子鎖中に少なくとも2以上有するものであって、残存するポリイソシアネート単量体の含有量が0.1質量%以下のものであれば特に制限されない。イソシアネート基のウレタンプレポリマー分子鎖中の位置も特に限定はされず、ウレタンプレポリマー分子鎖主鎖末端にあってもよいし、側鎖末端にあってもよい。前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーは、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基が、ポリオール

のヒドロキシル基に対してモル比で過剰になるように反応を行うことにより得ることができる。残存ポリイソシアネート単量体とは、ポリイソシアネート化合物とポリオールとを反応させてイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た場合に、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー中に残存している未反応のポリイソシアネート化合物のことをいう。また、残存ポリイソシアネート単量体の含有量は、(イソシアネート基末端ウレタ

ンプレポリマー中に残存しているポリイソシアネート単量体の質量/イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの全質量)×100で定義され、ガスクロマトグラフィーによって定量することができる。前記ポリイソシアネート単量体の含有量が0.1質量%を超えると、温度が低くなった場合に、ポリウレタンカバー用組成物中に析出物が発生しやすくなる。前記析出物が発生する機構は明確でないが、残存ポリイソシアネート単量体と硬化剤との反応によって析出するものと推定され、前記析出物が発生すると硬化反応が不均一になるために、ポリウレタンカバーの作製ができない。

【0019】前記ポリイソシアネート化合物としては、特に限定されず、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートの混合物(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1,5-ナフチレンジイソシアネート(NDI)、3,3'-ビトリレン-4,4'-ジイソシアネート(TODI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、パラフェニレンジイソシアネート(PPDI)等の芳香族ジイソシアネート；4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水素添加MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)等の脂環式ジイソシアネート又は脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。前記ポリイソシアネート化合物は、単独で或いは、少なくとも2種以上の混合物として使用することができる。得られるポリウレタンカバーの機械的特性及びゴルフボールの反発性や耐候性・耐水性が良好であるという点から、TDI若しくは水素添加MDI又はそれらを主成分とするポリイソシアネートが好ましく、本発明においては、トリレンジイソシアネート系ウレタンプレポリマー又はトリレンジイソシアネート系ウレタンプレポリマーと4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート系ウレタンプレポリマーとの混合物を好適に使用することができる。前記トリレンジイソシアネート系ウレタンプレポリマー及び4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート系ウレタンプレポリマーとはそれぞれ、TDI若しくはTDIを主成分とするポリイソシアネート化合物及び4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水素添加MDI)若しくは水素添加MDIを主成分とするポリイソシアネート化合物とポリオールとを反応することにより得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーのことをいう。

【0020】前記残存ポリイソシアネート単量体の含有量が0.1質量%以下であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの具体例としては、ユニロイヤル社か

ら市販されているアジブレンLF900A、LF950A等が挙げられる。

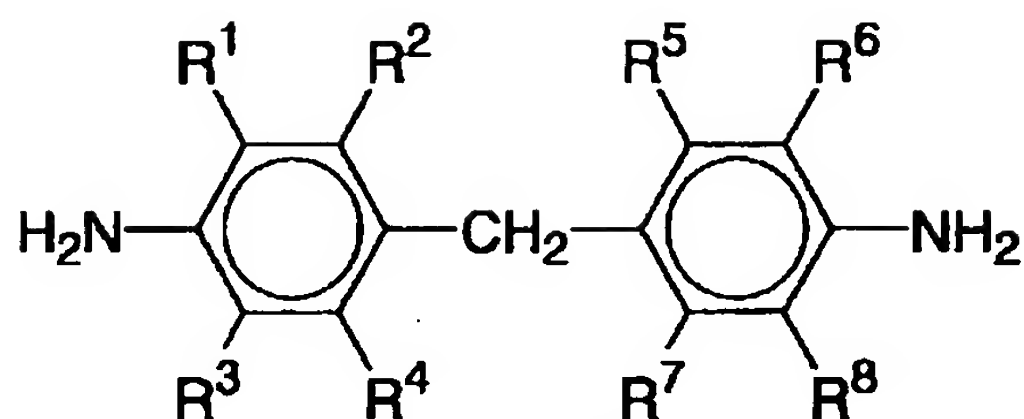
【0021】前記ポリオールとしては、水酸基を複数有するものであれば、低分子量化合物、高分子量化合物の如何を問わない。低分子量のポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール等のジオール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのトリオールが挙げられる。高分子量のポリオールとしては、活性水素を持つ開始剤とアルキレンオキサイドとの反応によって得ることができるポリエーテルポリオール；アジピン酸等の2塩基酸とグリコール又はトリオールとの脱水縮合によって得られる縮合系ポリエステルポリオール；ε-カプロラクタム等のラクタムの開環重合によって得られるラクトン系ポリエステルポリオール；環状ジオールを用いて合成されるポリカーボネートジオール；アクリル系共重合体に適宜水酸基を導入してなるアクリルポリオールなどのポリマーポリオールが挙げられる。

【0022】前記ポリエーテルポリオールとしては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール(PPG)、ポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)等が挙げられ、縮合系ポリエステルポリオールとしてはポリエチレンアジペート(PEA)、ポリブチレンアジペート(PBA)、ポリヘキサメチレンアジペート(PHMA)などが挙げられ、ラクトン系ポリエステルポリオールとしてはポリ-ε-カプロラクトン(PCL)などが挙げられる。反発性及び耐水性に優れているという点からは、好ましくはポリエーテルポリオール、さらに好ましくはポリオキシテトラメチレングリコールが使用される。

【0023】また、前記ポリイソシアネートと前記ポリオールの組合せとしては、TDI又は水素添加MDI若しくはそれらを主成分とするポリイソシアネート化合物とポリオキシテトラメチレングリコールとの組合せが好ましい。本発明で使用される芳香族ポリアミン化合物とは、少なくとも2以上のアミノ基が芳香環に直接若しくは間接的に結合している化合物であれば、特に制限されない。例えば、フェニレンジアミン、トルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、キシリレンジアミン等及びその誘導体が挙げられる。その中でも、機械的な物性や耐熱性が良好であるという理由から、下記一般式で示される4,4'-ジアミノジフェニルメタン及びその誘導体が好ましい。

【0024】

【化3】



【0025】(式中、 R^1 から R^8 は、それぞれ炭素数が1～9のアルキル基、ハロゲン原子又は水素原子のいずれかを表わす。)

【0026】前記アルキル基は、炭素数が1～9のアルキル基であれば、特に限定されないが、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基等の直鎖状のアルキル基；*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基等の分枝状のアルキル基；シクロプロピル基、シクロヘキシル基等の脂環式アルキル基等が挙げられる。前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、好ましくは塩素及び臭素である。 R^1 から R^8 のアルキル基やハロゲン原子は、それぞれ異なるアルキル基やハロゲン原子であっても良い。前記4, 4'-ジアミノジフェニルメタン誘導体としては、例えば、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジイソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジイソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジ-*tert*-ブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロ-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジクロロ-3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2', 3, 3'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなどが挙げられ、2, 2'-ジクロロ-3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンは毒性が低いので、特に好ましい。

【0027】前記芳香族ポリアミン化合物の配合量は、特に限定されないが、残存ポリシソシアネート単量体を0.1質量%以下含有するイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーに対して、 $\text{NH}_2/\text{NCO}=0.85\sim 1.15$ (モル比)になる様に配合をすることが好ましい。

【0028】本発明で使用するポリウレタンカバー用*

組成物には、ポリウレタンの反応に使用される通常の触媒を含むことができる。前記触媒としては、トリエチルアミン、*N,N*-ジメチルシクロヘキシルアミンなどのモノアミン類；*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N',N'',N''*-ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン類；1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン (DBU)、トリエチレンジアミン等の環状ジアミン類；ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテートなどの錫系触媒などが挙げられ、好ましくは1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン (DBU)、トリエチレンジアミンである。

【0029】前記ポリウレタンカバー用組成物は、前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと前記芳香族ポリアミン化合物の他に必要に応じて、硫酸バリウム等の充填剤；二酸化チタン等の着色剤；分散剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、蛍光材料、蛍光増白剤等の添加剤等をゴルフボールカバーによる所望の特性が損なわれない範囲で含有してもよい。

【0030】次に、本発明の糸巻きゴルフボールのセンター1について説明する。本発明の糸巻きゴルフボールのセンターの構造は、特に限定されず、単層構造であってもよいし、多層構造でもよいが、糸巻きゴルフボールのコントロール性 (スピン保持率) を高めるといふ点からは、2層構造が特に好ましい。

【0031】図2は、本発明の糸巻きゴルフボールの好ましい態様を示す断面概略図である。図2に示すように、本発明の糸巻きゴルフボールは、内層コア1a上に外層コア1bを形成してなるセンター1上に、糸ゴム層2が設けられ、該糸ゴム層2上にポリウレタンカバー3が形成されていることが望ましい。

【0032】前記内層コア1aの直径は、24mm以上、好ましくは25mm以上で、33mm以下、好ましくは32mm以下、より好ましくは31mm以下である。前記内層コア1aの直径が24mmより小さいとセンターの柔軟な特徴がなくなり、打撃時のスピン量が増えて飛距離が低下するだけでなく打球感が悪くなる。直径が33mmより大きいと外層コア1bが薄くなりすぎてボールにしたときに硬さが得られず、適正な硬度とはならない。

【0033】前記内層コア1aの硬度はJIS-A硬度50以下、好ましくは45以下である。内層コア1aの硬度が50よりも大きいとセンターが硬くなりすぎて、

打球時のスピン量が増えて、飛距離が低下するだけでなく打球感が悪くなる。また内層コア1aが軟らかくなりすぎると、外層コア1bの成形が困難になるばかりでなく、糸ゴムを巻き付ける際にセンターが変形しやすくなるため、内層コア1aの硬度はJIS-A硬度5以上、好ましくは10以上、より好ましくは15以上、さらに好ましくは20以上である。

【0034】前記内層コア1aの組成は、内層コア1aの硬度がJIS-A硬度5以上で50以下であれば、特に制限されず、好ましくは、油状物質を含有するゴム組成物の加硫成形物からなる。例えば、ブタジエンゴム (BR)、天然ゴム (NR)、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体 (EPDM)、ポリノルボルネン等が好適に使用し得る。基材ゴムは、油状物質との相溶性に優れ、油状物質を高充填でき、かつ、油状物質がゴム中に均一に分散された状態で架橋構造を形成したときに適度な反発弾性を有するゴムであることが望ましい。

【0035】油状物質としては、例えば、石油系配合油、可塑剤、サブ (ファクチス)、アルキルベンゼン、液状ゴムなどが挙げられる。石油系配合油としては、ゴムの伸展油として使用されるものでパラフィン系油 (パラフィン鎖を50%以上含む)、ナフテン系油 (ナフテン環炭素を30~45%含む)、芳香族 (アロマティック) 系油 (芳香族炭素を30%以上含む) 等である。可塑剤としては、ジブチルフタレート (DBP)、ジオクチルフタレート (DOP) 等のフタレート系、ジオクチルアジベート (DOA) 等のアジベート系、ジオクチルセバケート (DOS) 等のセバケート系、トリクレジルホスフェート (TCP) などのホスフェート系、アジピン酸系ポリエステルなどが挙げられる。サブ (ファクチス) としては、植物油等を硫黄または塩化硫黄で加硫したもので、飴サブ、黒サブ、ブラウンサブ等が挙げられる。アルキルベンゼンとしては、1-ドデシル-4-ヘキシルベンゼン、1-ドデシル-3-ヘキシルベンゼン、1, 2, 3-ヘミメリテン等が挙げられる。液状ゴムとしては、液状ポリブタジエン、液状ポリイソブレン等が挙げられる。これらの油状物質は単独で用いてもよいし、または2種以上混合して用いてもよい。

【0036】油状物質と基材ゴムとの組合せは、油状物質のゴムに対する相溶性を考慮して決定される。好適な組合せとしては、例えば、ポリブタジエンゴム、天然ゴムにはナフテン系油または芳香族系油を、EPDMにはパラフィン系油を、ポリノルボルネンゴムにはナフテン系油、芳香族系油、可塑剤、アルキルベンゼン、パラフィン系油を、ウレタンゴムには可塑剤あるいはサブ等を挙げることができる。油状物質の配合量は、基材ゴム100質量部に対して、30~500質量部程度が好ましく、また50~400質量部がより好ましい。配合量が30質量部未満では、改良効果が期待できず、500質量部を超えると組合せによって油状物質をゴム中に混合

できない場合が生じる。

【0037】前記内層コア1a用のゴム組成物は、基材ゴムおよび油状物質に加えて、比重調整剤としての充填剤 (例えば、硫酸バリウム)、補強剤 (例えば、含水ケイ酸、カーボンブラック等)、粘着付与剤としての加工助剤、酸化防止剤等を添加することができる。さらに、後述のスチレン系エラストマー、エチレン系エラストマー、ウレタン系エラストマー等を混合してもよい。前記内層コア1aは、前述のゴム組成物を、混練し、金型内で、例えば150℃~170℃で10~20分間加硫成形することにより得ることができる。

【0038】本発明の糸巻きゴルフボールの外層コア1bの硬度は、内層コア1aに被覆した状態の硬度で、ショアD硬度60以下、好ましくは55以下である。前記ショアD硬度が60より大きくなると、センターが硬くなりすぎて、打球時のスピン量が増えて飛距離が低下するだけでなく、打球感が悪くなる。なお軟らかくなりすぎると低反発になりやすいので、外層コア1bはJIS-A硬度55以上、ショアD硬度10以上、好ましくはショアD硬度15以上を有する。また内層コア1aと外層コア1bとの硬度の関係については、それぞれの前述の硬度範囲内であれば外層コア1bが内層コア1aより軟らかくなくてもよいが、JIS-A硬度で表した場合に以下の関係式を満足することが好ましく、これにより高反発と良好な打球感を両立させることができる。

(外層コア硬度-内層コア硬度) ≥ 10

【0039】前記外層コア1bに用いられる具体的材料は、その硬度が前記範囲内であれば、特に限定はされず、ポリウレタン樹脂、アイオノマー樹脂、ナイロン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂及び分子中にソフトセグメントとハードセグメントを含み、ゴム弾性を発現する熱可塑性エラストマー等が挙げられる。ウエット時のスピン量が高くなるため、前記外層コアには熱可塑性エラストマーを使用することが好ましい。熱可塑性エラストマーとしては、例えば、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマーからなる群より選ばれる少なくとも1種を使用することができる。内層コア1aに含まれている油状物質のブリードを防止するために、特にポリエステル系エラストマーを使用するのが好ましい。

【0040】ここでポリスチレン系エラストマーの具体例を商品名で例示すると、ダイセル化学工業 (株) のESBS A1010、(株) クラレのセプトンHG-252がある。またポリオレフィン系エラストマーの具体例を商品名で例示すると、三井化学工業 (株) のミラストマーM4800NW、住友化学工業 (株) の住友TPE3682、9455がある。ウレタン系エラストマーの具体例を商品名で例示すると、(株) クラレのクラミロン9195、9180、武田バーディシェウレタン工

業(株)のエラストランET680がある。さらにポリエステル系エラストマーの具体例を商品名で例示すると、東レ・デュポン(株)のハイトレル4047、4767、5557がある。

【0041】本発明に用いられる外層コア1bには、前記熱可塑性樹脂、前記熱可塑性エラストマーの他に、硫酸バリウム、タングステン等の比重調整剤を配合してもよい。前記熱可塑性樹脂及び/または前記熱可塑性エラストマーの配合量は、外層コア1bの総質量中、50質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上である。

【0042】前記外層コア1bは、ゴルフボールのカバーの形成に使用されている一般的な方法を用いて製造することができる。外層コア用組成物を予め半球殻状のハーフシェルに形成し、それを2枚用いて内層コアを包み、加圧成形するか、または前記外層コア用組成物を直接内層コアの上に射出成形して内層コアを包み込む方法を用いてもよい。このように内層コア上に厚さ0.5~9mmの外層コアを形成してセンター1を得る。センターの直径は、25mm以上、好ましくは26mm以上であり、35mm以下、好ましくは32mm以下である。直径が25mmよりも小さいと打撃時のスピン量が増加して飛距離が低下し、逆に直径が35mmより大きいと、糸ゴム層が薄くなってボールにしたときの硬さが得られず、適正な硬度とならない。

【0043】次いで、得られたセンター1にゴルフボール用の糸ゴムを巻き付けて、センター1と糸ゴム層2からなる糸巻きコアを形成する。センター1上に巻き付ける糸ゴムとしては、糸巻きゴルフボール用の糸ゴムとして従来から使用されている材料、例えば天然ゴムまたは天然ゴムと合成イソプレンに硫黄、加硫助剤、加硫促進剤、老化防止剤等を配合したゴム組成物を加硫して得られたものを用いることができる。糸ゴム層2は、従来の糸巻きゴルフボールの糸巻きコアを製造する方法で形成できる。糸ゴム層2の厚さは1.5mm以上、好ましくは2.0mm以上で、7.5mm以下、好ましくは7.0mm以下である。1.5mmより薄いと糸ゴムの反発性が活かされず、7.5mmより厚いと打撃時のスピン量が大きくなって吹き上がる弾道となり飛距離が低下する。

【0044】本発明の糸巻きゴルフボールは、前記ポリウレタンカバー用組成物を前記糸巻きコアに被覆し、硬化させることにより形成される。前記ポリウレタンカバー用組成物の配合は、ウレタンプレポリマーの配合に使用できる通常の配合装置を使用することができ、例えば、通常の二液混合吐出装置を使用することができる。前記配合の温度は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの蒸気毒性が高いという作業環境の問題及び低温での作業が好ましいという安全性の観点から、好ましくは100℃以下、より好ましくは80℃以下であり、

好ましくは10℃以上、より好ましくは20℃以上である。前記配合温度が10℃未満の場合には、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの粘度が高くなりすぎて、前記芳香族ポリアミン化合物を均一に分散するのが困難になる。前記配合温度が100℃より高い場合は、配合途中の硬化反応による増粘やゲル化が生じやすくなる。

【0045】次いで、半球状の金型に前記糸巻きコアを保持させた状態で、前記ポリウレタンカバー用組成物を注入し、次にこれを反転させて、別の半球状の金型に注入した前記ポリウレタンカバー用組成物とあわせて硬化すればよい。硬化反応は、120℃以下、好ましくは100℃以下で、50℃以上で行われる。120℃より高い温度で硬化した場合には、糸ゴム層が熱劣化するために、反発性が低下する。糸ゴム層の反発性が低下すると、たとえポリウレタンカバーを有する糸巻きゴルフボールであっても、スピン保持率が低くなる。50℃未満で硬化した場合は、硬化に長時間を要したり、硬化が不完全なものになる。硬化が不完全な場合には、ポリウレタンカバーの物性が低下する。

【0046】本発明で使用する残存ポリイソシアネート単量体の含有量が0.1質量%以下であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと芳香族ポリアミン化合物とを含むポリウレタンカバー用組成物を用いれば、60~80℃程度でも、析出物が発生しないので、低温で硬化反応を均一に行うことができ、糸ゴム層の熱劣化のない反発性、打球感の良好な糸巻きゴルフボールが得られる。前記硬化の時間は、硬化温度により適宜設定されるが、60℃~120℃の温度範囲では、30分以下、好ましくは、15分以下で行うことができる。

【0047】前記ポリウレタンカバーの硬度は、糸巻きコアに被覆した状態で、好ましくはショアD硬度40以上、より好ましくは43以上、さらに好ましくは45以上で、好ましくは65以下、より好ましくは63以下、さらに好ましくは60以下である。ショアD硬度が40未満では軟らかくなりすぎ、ボール初速が低く、60を超えると逆に、ショートアイアン等による打撃時のスピン量は小さくなる。

【0048】さらに、ポリウレタンカバー成形時には、必要に応じてディンプルを多数表面上に形成する。また本発明のゴルフボールは、美観および商品価値を高めるために、通常ペイント仕上げ、マーキングスタンプ等を施して市場に投入される。

【0049】なお、本発明において、カバーは一層とすることもできるが、複数のカバーとして構成することもできる。

【0050】

【実施例】[評価方法]

(1) 硬度の測定

①内層コアの硬度は、JIS-K6301に定めるスプ

リング式硬度計A型を用いてボールの外側から硬度計を接触させることにより測定した。

【0051】②外層コア及びカバー硬度は、ASTM-D2240に定めるスプリング式硬度計D型を用いて、それぞれ、内層コア及び糸巻きコアに被覆させた状態で、硬度計を接触させることにより測定した。

【0052】③スラブ硬度は、カバー用組成物から作製された厚さ約2mmの熱プレス成形シートを23℃で2週間保存した後、3枚以上重ねてASTM-D2240に準じて測定した。

【0053】④PGAコンプレッション
ATTI (アッティ) エンジニアリング社製のATTIコンプレッションテスターを用いて糸巻きゴルフボールのコンプレッションを測定した。

【0054】(2) ゴルフボールの飛行性能
ツルーパー社製スイングロボットにウッド1番(W #1) クラブ及びサンドウエッジクラブ(SW)を取付け、それぞれ、ゴルフボールをヘッドスピード45m/秒、20m/秒で打撃した。ウッドの場合は、ドライ条件のみで、サンドウエッジの場合は、ドライ条件及びボールとクラブフェースを水で濡らしたウェット条件で打撃を行った。

【0055】①スピン量
打撃されたゴルフボールを連続写真撮影することによってスピン量を求めた。スピン保持率は、ウェット時のスピン量/ドライ時のスピン量×100の値として定義され、スピン保持率の値が大きい程、雨天時のショットにもスピン量が大きく、コントロール性に優れることを意味する。

【0056】②飛距離の測定
落下点までの飛距離を測定した。

【0057】③ボール初速
前記打撃時におけるボールの初速を測定した。

【0058】(3) 打球感
トッププロ10人による実打テストで評価した。判定基準は以下の通りとし、最も多い評価結果をそのボールの結果とした。

判定基準

○：衝撃が小さく、且つ、反発感もあり、打球感が良好である。

△：衝撃が多少大きい、又は、反発感が多少不足している。

×：衝撃が大きい、又は、反発感が無く重い感じで打球感が悪い。

【0059】[ゴルフボールの製造]

(1) センターの作製

表1に示した配合のセンター用ゴム組成物を混練し、金

型内で160℃×15分間プレスすることにより内層コア1a及びセンター1を作製した。センターを2層構造とする場合には、外層コア用組成物としてハイトレル4047(東レ・デュポン(株)製のポリエステル系熱可塑性エラストマー)を用いて、直接前記内層コア上に射出成形することにより、センター1を得た。

【0060】

【表1】

内層コア配合

原料	A	B
ノーソレックス *1)	100	—
アルキルベンゼンオイル *2)	200	—
BR11 *3)	—	100
酸化亜鉛	5	5
ステアリン酸	1	2
硫酸バリウム	240	75
硫黄	25	10
ノクセラー-ZTC *4)	3	—
ノクセラー-DM *5)	2	—
ノクセラー-CZ *6)	—	1.5
ノクセラー-TT *7)	—	0.2
JIS-A硬度	30	75

配合比:質量部

【0061】*1) 日本ゼオン(株)製のポリノルボルネンゴム

*2) 日本ゼオン(株)製のアルキルベンゼンオイル

*3) JSR(株)製のハイスポリブタジエン

*4) 大内新興化学工業(株)製の加硫促進剤、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛

*5) 大内新興化学工業(株)製の加硫促進剤、ジベンゾチアジルスルフィド

30 *6) 大内新興化学工業(株)製の加硫促進剤、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

*7) 大内新興化学工業(株)製の加硫促進剤、テトラメチルチウラムジスルフィド

【0062】(2) 糸巻きコアの作製

前記センターの周囲に、基材ゴムが天然ゴム/低シスイソプレンゴム(シェル化学社製のシェルIR-309)=50/50(質量比)のブレンドゴムを巻き付け、外径約39.6mmの糸巻きコアを作製した。

【0063】(3) カバーの作製

40 表2に示した配合条件に基づいて、ポリウレタンカバー用組成物の配合を行った。前記組成物を糸巻きコアを保持させた半球状の金型に注入し、次いでこれを反転し、別の半球状の金型に注入した前記配合物とあわせてプレス成形し硬化を行った。硬化条件は、表2に示した。

【0064】

【表2】

カバー配合

原料			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
アジブレン	アジブレンLF900A *8)		100	-	80	-	-	-	-	-	-
	アジブレンLF930A *9)		-	100	-	-	100	-	-	-	-
	アジブレンLF950A *10)		-	-	20	-	-	-	-	-	-
	アジブレンLF0330 *11)		-	-	-	100	-	-	-	-	-
	アジブレンL200 *12)		-	-	-	-	-	100	100	100	-
硬化剤その他	イハラキュアミンMT *13)		-	-	-	-	15.3	-	22.7	-	-
	ロンザキュアM-CDEA *14)		15.8	21.4	17.8	27.7	-	32.0	-	-	-
	エラスマー1000P *15)		-	-	-	-	-	-	-	94.8	-
	酸化チタン		2	2	2	2	2	2	2	2	2
アイオノマー	ハイミラン1855		-	-	-	-	-	-	-	-	90
	ハイミラン1555		-	-	-	-	-	-	-	-	20
	サーリン6320		-	-	-	-	-	-	-	-	30
	遊離イソシアネート量(質量%)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	2.5	2.5	2.5	-
成形条件	プレポリマー温度(℃)		60	60	60	60	60	60	80	80	-
	硬化剤温度(℃)		120	120	120	120	120	120	120	80	-
	硬化温度(℃)		70	70	70	70	70	120	120	100	150
	硬化時間(分)		10	10	10	10	10	-	10	30	5
	スラブ硬度(ショアD)		44	49	48	54	47	-	54	40	49

配合比:質量部

【0065】*8) アジブレンLF900A:ユニロイヤル社製TDI-PTMG系ウレタンプレポリマー、NCO含有量3.70%、残存TDI単量体0.1質量%以下。

*9) アジブレンLF930A:ユニロイヤル社製TDI-PTMG系ウレタンプレポリマー、NCO含有量5.00%、残存TDI単量体0.1質量%以下。

*10) アジブレンLF950A:ユニロイヤル社製TDI-PTMG系ウレタンプレポリマー、NCO含有量6.04%、残存TDI単量体0.1質量%以下。

*11) アジブレンLF0330:ユニロイヤル社製TDI-PTMG系ウレタンプレポリマーと水素添加MDI-PTMG系ウレタンプレポリマーとの混合物。残存TDI及び水素添加MDI量(合計)0.1質量%以下。

*12) アジブレンL200:ユニロイヤル社製TDI-PTMG系ウレタンプレポリマー、NCO含有量7.5%、残存TDI単量体2.5質量%。

*13) イハラキュアミンMT:イハラケミカル工業(株)製3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン

*14) ロンザキュアM-CDEA:ユニロイヤル社製2,2'-ジクロロ-3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、アミン価297mgKOH/g

*15) エラスマー1000P:エアプロダクト社製ポリテトラメチレンオキシドジアミノベンゾエート、アミン価100.5mgKOH/g

【0066】表2において、カバー配合例VIでは、プレポリマーの温度が60℃と低いために、ポリウレタンカバー用組成物中に析出物が発生したため、カバーを作*

*製することができなかった。

【0067】カバー配合例IXのアイオノマー樹脂カバーは、以下の方法により作製した。ハイミラン1855(三井デュボンポリケミカル(株)製亜鉛イオン中和エチレン-メタクリル酸-ブチルアクリレート系アイオノマー樹脂)、ハイミラン1555(三井デュボンポリケミカル(株)製亜鉛イオン中和エチレン-メタクリル酸アイオノマー樹脂)、サーリン6320(デュボン社製マグネシウムイオン中和エチレン-メタクリル酸-ブチルアクリレート系アイオノマー樹脂)を二軸混練押出機によりミキシングし、ペレット状のカバー用配合物を得た。

押出条件は、

スクリー径:45mm

スクリー回転:200rpm

スクリーL/D:35

であり、配合物は押出機のダイの位置で200℃~260℃に加熱された。得られたカバー用組成物を用いて半球殻状のハーフシェルを成形し、これを2枚用いて、糸巻きコアを包み、150℃でプレス圧縮成形した。

【0068】(4) ボールの作製

成形されたボールを金型から取りだし、バリ取りをした後、表面に白色ペイントとクリアペイントを施して、直径42.8mm、質量45.4gの糸巻きゴルフボールを得た。

【0069】前記測定・評価方法に基づいて、内層コアと外層コアの硬度と直径、カバー硬度、及び得られた糸巻きゴルフボールの物性を測定した結果を表3に示す。

【0070】

【表3】

ゴルフボール物性

		実施例						比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
ゴルフボールの構造	センター構造	2層	2層	2層	単層	2層	2層	単層	単層	単層	単層
	内層コア配合	A	A	A	B	A	A	A	B	B	B
	直径(mm)	29.5	27.5	27.5	-	27.5	27.5	27.5	-	-	-
	硬度(JIS-A)	30	30	30	75	30	30	30	75	75	75
	外層コア配合	ハイトル	ハイトル	ハイトル	-	ハイトル	ハイトル	ハイトル	-	-	-
	硬度(ショアD)	40	40	40	-	40	40	40	-	-	-
	センター直径(mm)	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5
	カバー配合	I	II	III	IV	V	V	VI	VII	VIII	IX
ゴルフボールの物性	カバー硬度(ショアD)	53	58	55	55	63	56	63	63	48	53
	PGAコンプレッション	81	88	84	85	90	85	82	84	77	78
	ウッド										
	ボール初速(m/s)	64.6	65.1	64.9	64.7	65.4	65.0	63.7	63.5	62.9	63.1
	スピン量(rpm)	2850	2750	2800	2830	2690	2760	2700	2680	3100	3000
	キャリー(ヤード)	222.8	223.5	223.4	222.9	224.0	223.6	221.9	221.7	219.3	220.1
	サンドウェッジ										
	ドライ条件										
	スピン量(rpm)	6950	6880	6900	6920	6850	6890	6800	6800	7300	7200
	ウェット条件										
	スピン量(rpm)	3700	3550	3680	3610	3500	3560	3000	2900	3100	2700
	スピン保持率(%)	53.2	51.8	53.3	52.2	51.1	51.7	44.1	42.0	42.5	37.5
	打球感	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

【0071】表3から明らかな様に、本発明の糸巻きゴルフボールは、打球感が良く、飛距離も大きい。また、いずれもスピン保持率は50%以上であり、コントロール性に優れていることが分かる。

【0072】比較例1及び2は、硬化時の析出物の発生を防止するために120℃でポリウレタンカバー用組成物を硬化したので、糸ゴム層が熱劣化した。その結果、反発性が低下し、打球感、スピン保持率が低下したものと考えられる。

【0073】比較例3は、非芳香族ポリアミン化合物を使用したポリウレタンカバーの例である。硬化時の析出物の発生を防止することができ、硬化反応も100℃程度で行なうことができるが、硬化時間に30分を要し生産性が低いので好ましくない。比較例4は、アイオノマー樹脂カバーを使用しているので、打球感が悪い。また、アイオノマー樹脂カバーは、すべりやすく、ウェット時のスピン量が低下するので、スピン保持率が低くなった。

【0074】

【発明の効果】本発明で使用される残存ポリイソシアネート単量体の含有量が0.1質量%以下であるイソシア*

*ネート基末端ウレタンプレポリマーを用いれば、ポリウレタンカバー用組成物の配合及び硬化時にも析出物は発生せず、均一に硬化反応をすることができる。そのため、ポリウレタンカバーの物性は、良好である。また60℃～100℃程度の温度で硬化反応ができ、糸ゴム層の熱劣化を防止することができるので、打球感、コントロール性、飛距離に優れた糸巻きゴルフボールが得られる。また、本発明の糸巻きゴルフボールのポリウレタンカバーは、架橋構造を有しているために、耐カット性、耐久性などに優れる。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】本発明の糸巻きゴルフボールの断面概略図である。

【図2】本発明の糸巻きゴルフボールの好ましい態様の断面概略図である。

【符号の説明】

1a：内層コア

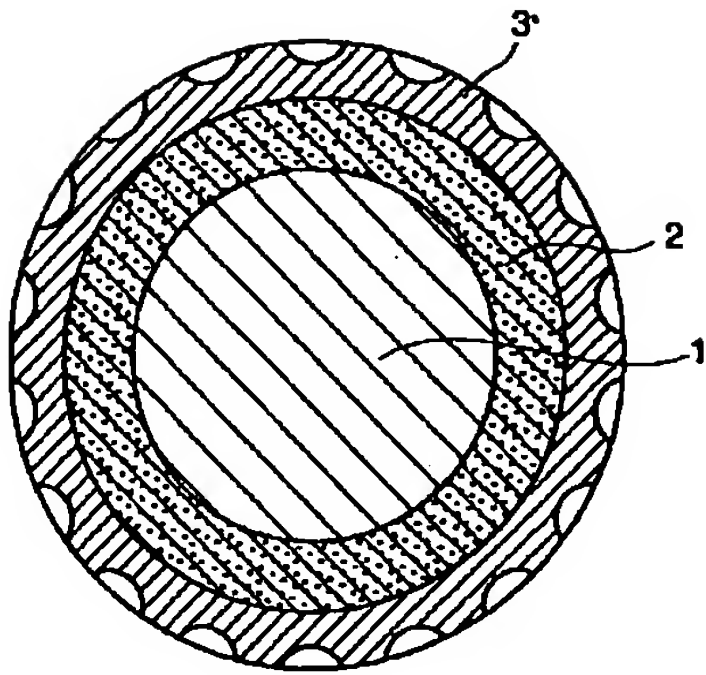
1b：外層コア

1：センター

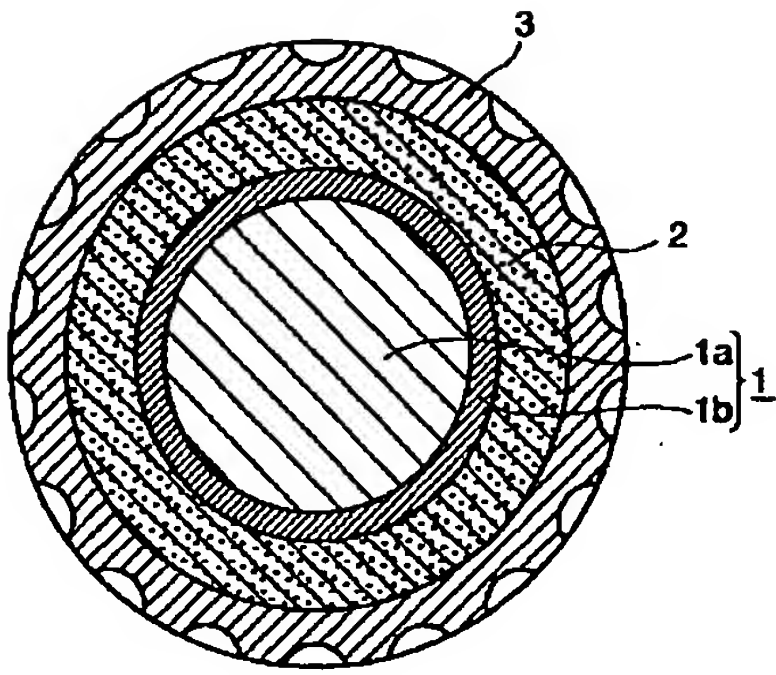
2：糸ゴム層

3：ポリウレタンカバー

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C08G 18/32

識別記号

FI
C08G 18/32

テーマコード(参考)
B